



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000285975 A**(43) Date of publication of application: **13.10.00**

(51) Int. Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04(21) Application number: **11090052**(71) Applicant: **AISIN SEIKI CO LTD**(22) Date of filing: **30.03.99**(72) Inventor: **TOYODA TATSUO****(54) SEMICONDUCTOR FOR PHOTOELECTRIC
CONVERSION AND PHOTOELECTRIC
CONVERSION ELEMENT**

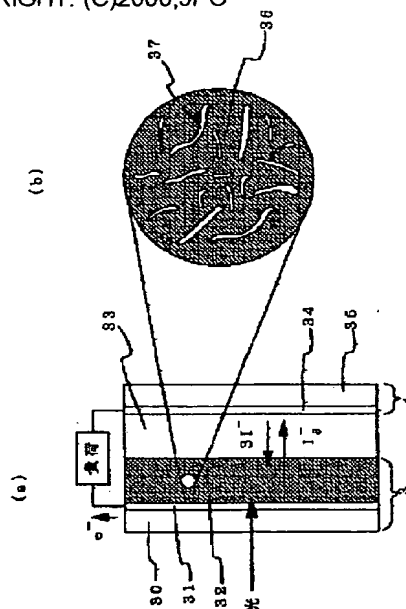
32, 42 are formed on conductive substrates 30, 31.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance photoelectric conversion efficiency by efficiently collecting electrons injected from coloring agent excited with light energy and increasing photoelectric current.

SOLUTION: A photoelectric transfer semiconductor 32 contains a metal phase 37 in at least one of the surface of a semiconductor particle and a space between semiconductor particles in the photoelectric conversion semiconductor 32 comprising a porous layer made from aggregated semiconductor particles and pigment, a photoelectric conversion semiconductor 42 comprises a porous layer made from aggregated metal particles 46 whose surfaces are made semi-conductive and a coloring agent, and the photoelectric conversion semiconductors



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-285975
(P2000-285975A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-90052

(22) 出願日

平成11年 3 月30日 (1999. 3. 30)

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地

(72) 発明者 豊田 竜生

愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地 アイシ

ン精機株式会社内

Fターム (参考) 5F051 AA14 CB13 CB29

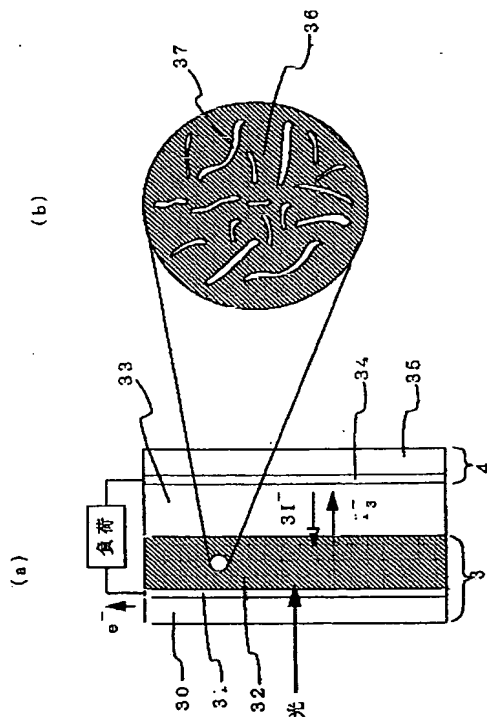
5H032 AA06 AS16 EE16

(54) 【発明の名称】 光電変換用半導体および光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 光エネルギーで励起された色素から注入される電子を効率よく集電し光電流を増加し光電変換効率が大きくする。

【解決手段】 半導体粒子を集合してなる多孔質層と色素からなる光電変換用半導体 3 2 において、半導体粒子表面、半導体粒子間の少なくとも一方に金属相 3 7 と含んでいることを特徴とする光電変換用半導体 3 2、または表面を半導体化した金属粒子 4 6 を集合してなる多孔質層と色素からなることを特徴とする光電変換用半導体 4 2 およびその光電変換用半導体 3 2、4 2 が導電性基板 3 0、3 1 上に設けられていることを特徴とする光電変換素子。



Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体粒子を集合してなる多孔質層と色素からなる光電変換用半導体において、半導体粒子表面、半導体粒子間の少なくとも一方に金属相と含んでいることを特徴とする光電変換用半導体。

【請求項2】 表面を半導体化した金属粒子を集合してなる多孔質層と色素からなることを特徴とする光電変換用半導体。

【請求項3】 前記金属がTi、Al、Ga、Cr、V、Co、Ni、Zn、Y、Nb、Zr、Mo、W、Ta、Sb、Wの少なくとも一つであることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の光電変換用半導体。

【請求項4】 請求項1ないし3記載の光電変換用半導体が導電性基板上に設けられていることを特徴とする光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換用半導体および光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の産業の発達によりエネルギーおよび電力の使用量が急増している。そのため一酸化炭素など環境汚染物質の排出も増え、地球環境を守るため無視できない量になっている。太陽エネルギーを電気に変換する太陽電池は、直接には汚染物質を排出せずに電力を製造できるので、その普及が期待されている。しかし、従来のシリコンを使用した太陽電池は、製造コストが高い問題があり、大規模電力用としては期待されるような普及に至っていない。

【0003】このシリコンを使用した太陽電池に替わる製造コストが低い太陽電池として、半導体電極に可視光を吸収する色素を担持した湿式太陽電池が注目されている。半導体自身が本来持つ光吸収領域より低いエネルギー領域で、言い換えれば長波長側で光電変換させる原理は光増感と呼ばれ古くから知られていた。それを光電変換素子に応用し太陽電池とした場合、光電変換効率は低かった。

【0004】従来技術1として、M. Graetzelらは、Nature、vol. 357、737ページ（1991年）に、n型半導体である酸化チタンを超微粒子化し膜状に形成し、それに色素としてルテニウム錯体（ $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ 、 $\text{L}=4,4\text{-ジカルボキシル}-2,2'\text{-ビピリジン}$ ）を表面に吸着させた光電変換素子を発表している。

【0005】M. Graetzelらは、J. Am. Chem. Soc. Vol. 115、No. 14、6382ページ（1993年）で、酸化チタンの超微粒子は電極内部の受光面積増加させ、その微粒子に吸着した色素が効率よく吸収波長域での光子を電子に変換することで光電流が大きくなることを報告している。

【0006】従来技術2として、特開平09-259943号公報には、アノード電極の導電層の表面に光反射率の高い金属（銀）からなる反射層を設けた湿式太陽電池が開示されている。入射光をアノード電極で反射させて再び色素に吸収させて変換効率を向上させることを目的としている。

【0007】従来技術3として、特開平10-112337号公報には、透明導電膜付き透明基板に対抗する導電性基板（対極）に金属を用い、その金属の一部を酸化させるか、またはその金属にチタンを溶射しその溶射膜を酸化させることで、その酸化膜を半導体層として、その半導体に色素を担持させた湿式太陽電池が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術1は、変換効率は大幅に向上しアモルファスシリコン半導体で構成される光電変換素子すなわちシリコン太陽電池と同レベル程度になってきたが、実用化のためにはさらに高い変換効率が求められる。

【0009】励起された色素から酸化チタン粒子に電子が注入され、その電子は粒子間を伝導し透明導電膜で集電される。粒子間の電子伝導率は粒子径に依存し、微粒子になるほど、電子伝導率は低くなる。したがって、超微粒子を用いることで、有効受光面積拡大による光電流増加の効果は確認されたが、電子伝導率が低くなるので、光電流を制限される。

【0010】一般的には酸化還元対である比較的イオンサイズの大きい I^-/I_3^- の拡散が光電流の律速であると言われるが、しばしば上記の電子伝導が光電流を制限してしまい、光電変換効率上昇しない問題点がある。

【0011】また従来技術2は、反射層として用いられる銀が、電解質として一般に使用されるヨウ素と反応し溶解する問題がある。

【0012】さらに従来技術3は、金属の直接酸化の場合は、色素を担持する半導体層に必要な膜厚の確保、半導体の粒子径、半導体層の細孔率や細孔径分布の制御が著しく困難である問題がある。

【0013】溶射の場合は、溶射可能な金属粒子の大きさに制限がある。この大きさは通常数十～数百ミクロンメートル程度である。また生成する金属溶射膜は表面粒子の一部が相互に熔融した細孔の少ない膜となる。光電変換用半導体の半導体粒子として必要とされる粒子径5～500nmが得られないことは明白である。

【0014】さらにこの発明は金属基板のみに処理可能な方法で、透明導電膜付き透明基板のガラスや樹脂に半導体層を形成することは原理上不可能である。

【0015】本発明は上記課題を解決したもので、光エネルギーで励起された色素から注入される電子を効率よく集電し光電流を増加し、光電変換効率が大きい光電変換用半導体および光電変換素子を提供する。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項1において講じた技術的手段（以下、第1の技術的手段と称する。）は、半導体粒子を集合してなる多孔質層と色素からなる光電変換用半導体において、半導体粒子表面、半導体粒子間の少なくとも一方に金属相と含んでいることを特徴とする光電変換用半導体である。

【0017】上記第1の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0018】すなわち、光を受け励起状態になった色素から半導体に注入される電子が半導体粒子間を移動する際、半導体粒子表面、半導体粒子間の少なくとも一方に含まれる金属相を経由して移動できるため、粒子間の電荷移動距離を短縮し電荷移動抵抗を下げることができ、光電流と形状因子を向上させ光電変換効率を向上できる。

【0019】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項2において講じた技術的手段（以下、第2の技術的手段と称する。）は、表面を半導体化した金属粒子を集合してなる多孔質層と色素からなることを特徴とする光電変換用半導体である。

【0020】上記第2の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0021】すなわち、光を受け励起状態になった色素から半導体に注入される電子が半導体粒子間を移動する際、金属粒子を経由して移動できるため、粒子間の電荷移動距離を短縮し電荷移動抵抗を下げることができ、光電流と形状因子を向上させ光電変換効率を向上できる。

【0022】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項3において講じた技術的手段（以下、第3の技術的手段と称する。）は、前記金属がTi、Al、Ga、Cr、V、Co、Ni、Zn、Y、Nb、Zr、Mo、W、Ta、Sb、Wの少なくとも一つであることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の光電変換用半導体である。

【0023】上記第3の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0024】すなわち、これらの金属は導電性が大きく、半導体との親和性に優れているので、光電変換効率と信頼性を向上できる。

【0025】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項4において講じた技術的手段（以下、第4の技術的手段と称する。）は、請求項1ないし3記載の光電変換用半導体が導電性基板上に設けられていることを特徴とする光電変換素子である。

【0026】上記第4の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0027】すなわち、光電変換効率の高い光電変換用半導体を用いているので、光電変換効率の高い光電変換

素子ができる。

【0028】

【発明の実施の形態】上記課題を解決するため、本発明は2つの手段を提供する。

【0029】半導体微粒子の多孔質層の内部に金属を析出あるいは共存させ、増感色素を吸着させて光電変換用半導体を構成した。この光電変換用半導体を導電性基板上に形成した光電極とそれに対向する白金を担持した導電体からなる対極とを設置し、両極間には酸化還元対を含む電解質を導入し光電変換素子を構成した。光を受け励起状態になった色素から注入される電子が粒子間を移動する際の抵抗低減や移動距離短縮により効率よく電子を捕捉する目的で金属を析出させた。

【0030】もう一つの手段として、金属微粒子からなる多孔質膜を形成し、その表面のみを酸化するか、もしくは予め表面のみを酸化処理した金属粒子で多孔質膜を形成し、これらの多孔質膜に増感色素を吸着させて光電極を構成した。この光電変換用半導体を導電性基板上に形成した光電極とそれに対向する白金を担持した導電体からなる対極とを設置し、両極間には酸化還元対を含む電解質を導入し光電変換素子を構成した。

【0031】既知の色素増感型光電変換素子の構成を図4を用いて説明する。図4は、一般的な湿式太陽電池の概略断面図である。湿式太陽電池は、色素増感型光電変換素子の一つである。

【0032】半導体粒子を集合させた多孔質層に増感色素を担持させた増感色素担持半導体13が、透明導電膜12を設けた透光性基板11上に設けられ、半導体光電極1が構成されている。前記透光性基板11としてはガラスなどが使用される。半導体光電極1に対向して設置される対極2は、触媒担持した透明導電膜15と透光性基板16で構成される。両極の電極間の空隙に、電子を放出して酸化され対極から電子を獲得し還元される、例えば I^-/I_3^- などのような酸化還元対を含み、それらが移動しやすい電解質である電解液とで構成される。

【0033】その作動原理を図5を用いて説明する。図5は、一般的な色素増感型光電変換素子の作動原理を説明するエネルギーダイアグラム図である。21a、21b、22～24はエネルギー準位であり、28は光電極、29は対極である。光電極28と対極29は、外部回路27を介して連結されている。

【0034】前記のエネルギー準位で、21aは半導体の伝導帯準位、21bは半導体のフェルミレベル、22は増感色素の励起状態準位、23は増感色素の基底状態準位、24は酸化還元対の酸化還元準位である。半導体はn型半導体であり、フェルミレベル21bと伝導帯準位21aは近い。

【0035】 $h\nu$ （ h ：プランク定数、 ν ：光の振動数）のエネルギーを持った光子が増感色素に吸収される

と、色素は基底状態準位23から励起状態準位22へ励起され、励起された増感色素の電子は半導体の伝導帯準位21aへ注入され、増感色素は酸化状態となる。半導体の伝導帯準位21aへ注入された電子は半導体のフェルミレベル21bに落ちる。そこから電子は外部回路27を介して対極29に移動する。

【0036】酸化状態の色素は、酸化還元対の還元状態 I^- から電子を受け取り基底状態準位23に戻る。一方、電子を色素に渡し酸化された電解質中の酸化還元対の酸化状態 I_3^- は、外部回路27を介して対極29に移動した電子を受け取り還元状態 I^- に戻ることで電子の流れが1サイクル完結する。

【0037】この光電変換素子の最大発生電位27は、半導体フェルミレベル21bと電解質中の酸化還元対の酸化還元準位24の差で規定される。色素の励起状態準位22は半導体の伝導帯準位21aよりもエネルギー的に高くしないと効果的な電子注入が行われぬ。

【0038】従来、透光性基板11にガラスを用い、透明導電膜12にフッ素ドーパの酸化スズ膜、増感色素担持半導体13の半導体にナノサイズ結晶の酸化チタン、増感色素にルテニウム錯体を用いている。また電解質層14はエチレンカーボネート80vol%、アセトニトリル20vol%の混合溶媒中にヨウ素、テトラプロピルアンモニウムアイオダイト $\{(C_3H_7)_4NI\}$ を加えたもので、 $3I^-/I_3^-$ を酸化還元対として利用している。また対極2の透明導電膜15は触媒として白金Ptを担持したフッ素ドーパの酸化スズ膜が用いられ、透光性基板16としてガラスが用いられている。

【0039】このように提案された光電変換素子は例えば太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる。半導体粒子を微粒子にすると受光面積拡大による光電流の増加は見込まれるが、粒子間の粒子界面が多いため電極内の抵抗が大きくなり、抵抗ロスで電子の一部が熱に変化し光電流が小さくなり光電変換特性を低いものとしていた。

【0040】以下、本発明の実施例について説明する。実施例は色素増感型の太陽スペクトルを光電変換する湿式太陽電池で説明しているが、本件は太陽電池に限定するものではなく、広く紫外光・赤外光発電や紫外光・赤外光を受光する電極とその光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子を含む。

【0041】図1は、本発明を実施した第1形態の湿式太陽電池の概略断面図である。図1(a)は全体の断面図であり、図1(b)は半導体層の一部の拡大断面図である。

【0042】透明導電膜31を設けた透光性基板30上に半導体層32が設けられ、光電極3が構成されている。透光性基板30としてはガラスもしくはガスバリア処理を施したポリエチレンテレフタレート(PET)やポリカーボネート(PC)などが用いられる。透明導電

膜31としてはフッ素ドーパの酸化スズやITOを薄膜処理したものが用いられる。

【0043】半導体層32は、予め半導体粒子をペースト化し透明導電膜31上に塗膜する。基板がガラスの場合は焼成することが望ましい。前記半導体粒子としては、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 などの酸化物、GaP、InPなどのリン化物、SiCなどの炭化物、CdSなどの硫化物、GaAs、CdTeなどの化合物半導体などでn型半導体になるものを用いることができるが、平均粒径0.5 μm 以下、望ましくは5~500nmの酸化チタンがよい。

【0044】半導体多孔質層を成膜後、メッキ液中で定電位法を用いて所定の金属を析出させる。その後、増感色素を吸着させると半導体層32が完成する。この半導体層32を拡大した断面を見ると、半導体部36の間に金属37が析出している構造をしている。

【0045】色素を吸着させる溶液の溶媒は増感色素を溶解するものなら任意のものが使用可能である。このようなものとして例えばDME、DMSO、アルコール、アセトニトリルなどが挙げられる。その溶媒に所定濃度で色素を溶解させた溶液に光電極3を所定時間浸漬する。本発明において光電極3の半導体層32は多孔質膜であり、その全体の膜厚は1~500 μm とする。

【0046】本第1形態の湿式太陽電池は上記の光電極3と対極4と両極間で挟まれる酸化還元対を含む電解質である電解液33で構成される。対極4は、基板35上に触媒担持導電膜34が設けられて構成されている。採光の必要がある場合は、基板35としてガラスもしくはガスバリア処理を施したポリエチレンテレフタレート(PET)やポリカーボネート(PC)などが用いられ、触媒担持導電膜34として触媒を担持したフッ素ドーパの酸化スズなどが用いられる。採光の必要性がない場合は、触媒を担持した導電体であれば何でもよい。触媒は、特に限定はないが、白金が光電変換効率向上に優れている。

【0047】電解質としてヨウ素系 I^-/I_3^- 、臭素系 Br^-/Br_3^- 、ハイドロキノンなどの酸化還元対を有するものが挙げられる。これらを単独あるいは混合し、有機溶媒のプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリルなど単独あるいは混合溶媒に溶解し電解液33とする。

【0048】この構成の光電変換素子は光を受け励起状態になった色素から半導体に注入される電子が半導体粒子間を移動する際、半導体層32に析出した金属37を経由して透明導電膜31に移動できるため、粒子間の電荷移動距離を短縮し電荷移動抵抗を下げることで、このため光電流と形状因子を向上させることができ、光電変換効率を向上できる。

【0049】一方、金属析出物がない場合、色素から注入される電子は多数の粒子界面を経由して透明導電膜3

1に移動しなければならず、電荷移動距離が長く電荷移動抵抗が大きくなるので、光電変換効率が低い。

【0050】図2は、本発明を実施した第2形態の湿式太陽電池の概略断面図である。図2(a)は全体の断面図であり、図2(b)は半導体層の一部の拡大断面図である。

【0051】本第2形態の湿式太陽電池は、半導体層42の部分が異なっているほかは前記第1形態の湿式太陽電池と同じ構成である。同じ部位には同じ記号を使用し、説明は省略する。

【0052】前記半導体層42は、まず金属微粒子もしくは予め表面を酸化処理した金属微粒子をペースト化し塗膜する。金属微粒子としては、その酸化物が半導体となるものを用いる。例えば、Ti、Al、Ga、Cr、V、Co、Ni、Zn、Y、Nb、Zr、Mo、W、Ta、Sb、Wなどが挙げられる。金属微粒子の粒子径は、 $50\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $10\mu\text{m}$ のTiがよい。

【0053】金属微粒子を塗膜する場合は、成膜した金属多孔質層を陽極酸化法で酸化膜を析出させる。一方、予め表面を酸化処理した金属微粒子を塗膜する場合は、それをペースト化し塗膜する。どちらの場合も、半導体層42の断面を拡大して見ると、金属粒子46の表面が、この金属粒子46を酸化させて形成した半導体47で覆われている。その後、増感色素を吸着させる。その方法は第1形態と同じである。この結果、半導体47には色素が担持される。

【0054】この構成の光電変換素子は光を受け励起状態になった色素から半導体に注入される電子が半導体粒子間を移動する際、半導体層42内の金属粒子46を経由して透明導電膜31に移動できるため、粒子間の電荷移動距離を短縮し電荷移動抵抗を下げるができる。このため光電流と形状因子を向上させることができ、光電変換効率を向上できる。

【0055】本発明の代表的なものを実施例として以下に詳述するが、実施例に限定されるものでない。なお実施例においてはいずれも基板はソーダガラス、透明導電膜はフッ素をドーブした酸化スズ薄膜で、その面積抵抗は $10\sim 13\Omega/\square$ であるものを用いた。

【0056】また対極として、特に断りの無い限り上記ガラス基板状に透明導電膜処理を施したものに塩化白金酸溶液をスピコートし、 450°C の熱処理でおよそ 20nm の白金を析出担持させたものを用いた。湿式太陽電池の光入射面積は $1\times 1\text{cm}^2$ である。

【0057】(実施例1)本実施例1は第1形態の湿式太陽電池である。平均粒子径 20nm 、比表面積 $90\text{m}^2/\text{g}$ のn型半導体となる酸化チタン粒子を固形分濃度20%の割合でペースト化し、フッ素をドーブした酸化スズ薄膜の透明導電膜付きガラス基板にスクリーン印刷で塗膜後、乾燥、焼成を行い酸化チタン多孔質膜を作製した。

【0058】その後、塩化亜鉛 135g 、塩化ナトリウム 230g 、塩化アルミニウム 23g を1Lの水に溶解しメッキ浴とした。pHを3.0~4.0に調整し $25\sim 35^\circ\text{C}$ 、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ で電着し、酸化チタン多孔質膜内に亜鉛を析出させた。

【0059】電析した亜鉛は多孔質中の粒子間に局在化して針状で析出した。亜鉛を析出した酸化チタン多孔質半導体層はその後洗浄し高温で十分乾燥した。

【0060】色素は、ルテニウム錯体 $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ 、 $\text{L}=4,4\text{-ジカルボキシル-2,2'ビピリジン}$ を用いた。色素をイソプロピルアルコールに $1\times 10^{-3}\text{M}$ 溶解する。それを酸化チタンを焼成し、金属相を析出させた多孔質の膜に吸着させて光電極を得た。この光電極と対極を組み合わせて電解液注入口を残しシールする。

【0061】ヨウ素 0.6M テトラプロピルアイオダイト 0.4M を混合溶媒(エチレンカーボネート $80\text{vol}\%$ 、 1% アセトニトリル $20\text{vol}\%$)に溶解し電解液とする。この電解液を電解液注入口から注入後、電解液注入口を封止して湿式太陽電池の作製が完了する。

【0062】湿式太陽電池の評価は、光照射時の短絡電流、開放端電圧、最大出力電流及び最大出力電圧を測定して行い、形状因子と光電変換効率を算出した。光源として 420nm 以下の波長をフィルタでカットしたキセノンランプを用い、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射強度で行った。この光源のスペクトルは、ほぼ太陽光のスペクトルと同じである。

【0063】図3は、太陽電池出力線図である。横軸は電圧、縦軸は電流である。曲線56が、測定した湿式太陽電池の電圧電流線である。この曲線56と縦軸の交点53の電流値が短絡電流(I_{sc})であり、横軸との交点51の電圧値が開放端電圧(V_{oc})である。

【0064】曲線56上の各点の出力値は、その点での電流値と電圧値を掛けた値である。この出力値が最大になる値が最大出力値であり、そのときの曲線56上の点が最大出力点55である。この最大出力点55における作動電流が最大出力電流(I_p)であり、最大出力点55における作動電圧が最大出力電圧である。前記最大出力値は、最大出力電流 \times 最大出力電圧で計算され四角形Bの面積となっている。

【0065】形状因子は、前記最大出力値を短絡電流と開放端電圧を掛けた値で割ったものであり、四角形Aの面積に占める四角形Bの面積を表している。この値が大きいほど光電変換効率が大きくなる。光電変換効率は、最大出力値を入射光強度で除して求められる。

【0066】なお、短絡電流、最大出力電流は実施例、比較例を比較するために受光面積で除した短絡電流密度、最大出力電流密度で表した。

【0067】(実施例2)本実施例2も第1形態の湿式太陽電池である。平均粒子径 20nm 比表面積 $90\text{m}^2/\text{g}$

2/gのn型半導体となる酸化チタン粒子を固形分濃度20%の割合でペースト化し、フッ素をドーブした酸化スズ薄膜の透明導電膜付きガラス基板にスクリーン印刷で塗膜後 乾燥、焼成を行い半導体多孔質膜とした。

【0068】この半導体多孔質膜に無電解ニッケルメッキを行った。無電解ニッケルメッキは、まず焼成後の半導体多孔質膜を塩化スズ塩酸水溶液に常温で浸漬後塩化パラジウム水溶液で活性化処理を行い、次亜リン酸ナトリウムと塩化ニッケルを含む90℃の水溶液メッキ浴に浸漬して行なった。

【0069】メッキしたニッケルは、局所的に析出し板状であった。ニッケルを析出させた酸化チタン多孔質半導体層はその後十分に洗浄し、高温400℃で結晶化させた。これに実施例と同じように色素を吸着させて光電極を作製した。湿式太陽電池の作製およびその評価は、実施例1を同じ方法で行った。

【0070】(実施例3)本実施例3は第2形態の湿式太陽電池である。平均粒子径6 μ mの金属チタン粒子を固形分濃度20%の割合でペースト化し、フッ素をドーブした酸化スズ薄膜の透明導電膜付きガラス基板にスクリーン印刷で塗膜後 乾燥、焼成を行い多孔質膜とした。

【0071】その後、1%リン酸水溶液中で陽極酸化を行ったのち、洗浄し十分乾燥した。これに実施例と同じように色素を吸着させて光電極を作製した。湿式太陽電池

の作製およびその評価は、実施例1を同じ方法で行った。

【0072】(実施例4)本実施例4も第2形態の湿式太陽電池である。平均粒子径6 μ mの金属チタン粒子を予め空气中で600℃で24時間加熱した。表面にアナターゼができたことをX線回折で確認後、固形分濃度20%の割合でペースト化し、フッ素をドーブした酸化スズ薄膜の透明導電膜付きガラス基板にスクリーン印刷で塗膜後 乾燥、焼成を行い多孔質膜とした。

【0073】これに実施例と同じように色素を吸着させて光電極を作製した。湿式太陽電池の作製およびその評価は、実施例1を同じ方法で行った。

【0074】(比較例1)平均粒子径20nm 比表面積90m²/gのn型半導体となる酸化チタン粒子を固形分濃度20%の割合でペースト化し、フッ素をドーブした酸化スズ薄膜の透明導電膜付きガラス基板にスクリーン印刷で塗膜後 乾燥、焼成を行い多孔質膜とした。

【0075】これに実施例と同じように色素を吸着させて光電極を作製した。湿式太陽電池の作製およびその評価は、実施例1を同じ方法で行った。

【0076】(評価結果)実施例および比較例の評価結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	短絡電流密度	開放端電圧	最大出力電流密度	最大出力電圧	形状因子	光電変換効率
	(mA/cm ²)	(V)	(mA/cm ²)	(V)		(%)
実施例1	16.1	0.71	12.9	0.607	0.68	7.8
実施例2	15.8	0.72	12.4	0.607	0.67	7.6
実施例3	14.3	0.71	11.4	0.587	0.66	6.7
実施例4	13.2	0.71	11.0	0.566	0.66	6.2
比較例	7.0	0.70	5.0	0.598	0.61	3.0

【0078】実施例はいずれも光電変換特性を表す短絡電流密度・最大出力電流密度が比較例に比べ格段に良いことが判る。このことは金属相を析出した光電極や表面に酸化物半導体を有する金属粒子の導電性が向上したため、電荷移動抵抗が小さくなり電荷の収集が効率的になったためと考えられる。

【0079】一方、比較例の光電特性が悪いのは、ナノサイズ酸化チタンの粒子間の抵抗が大きいため特性の向上ができなかったものと考えられる。

【0080】このように、本発明の金属相を含む光電変換用半導体およびその光電変換用半導体を用いた光電変換素子ならびに金属粒子の表面に半導体化するための酸化処理を行った光電変換用半導体およびその光電変換用半導体を用いた光電変換素子は光電変換特性が従来技術よりはるかに高い。本発明の光電変換用半導体および光電変換素子は、シリコン系や化合物半導体の物理的光電

変換素子と異なり安価な原料と安価な製造設備で生産可能なため、比較的安価に供給が可能である。

【0081】

【発明の効果】以上のように、本発明は、半導体粒子を集合してなる多孔質層と色素からなる光電変換用半導体において、半導体粒子表面、半導体粒子間の少なくとも一方に金属相と含んでいるか、表面を半導体化した金属粒子を集合してなる多孔質層と色素からなることを特徴とする光電変換用半導体およびその光電変換用半導体が導電性基板上に設けられていることを特徴とする光電変換素子であるので、光エネルギーで励起された色素から注入される電子を効率よく集電し光電流を増加させ、光電変換効率を大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施した第1形態の湿式太陽電池の概略断面図

【図2】本発明を実施した第2形態の湿式太陽電池の概略断面図

【図3】太陽電池出力線図

【図4】一般的な湿式太陽電池の概略断面図

【図5】一般的な色素増感型光電変換素子の作動原理を説明するエネルギーダイアグラム図

【符号の説明】

3…光電極

4…対極

30…透光性基板

31…透明導電膜

32、42…半導体層

33…電解液（電解質）

34…触媒担持導電膜

35…基板

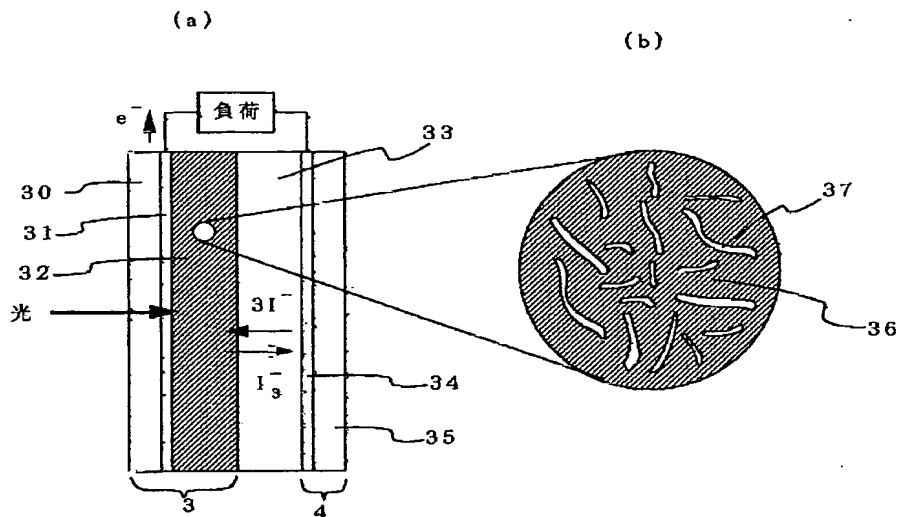
36…半導体部

37…金属相

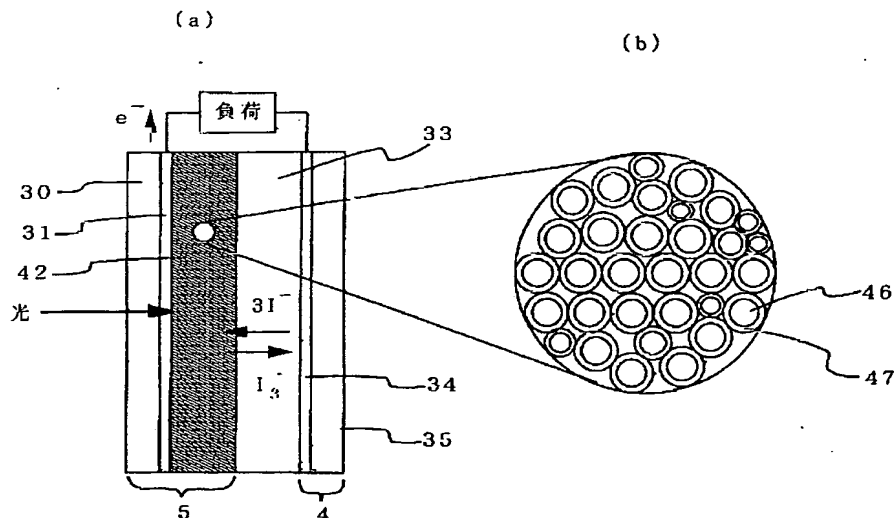
46…金属粒子

47…半導体

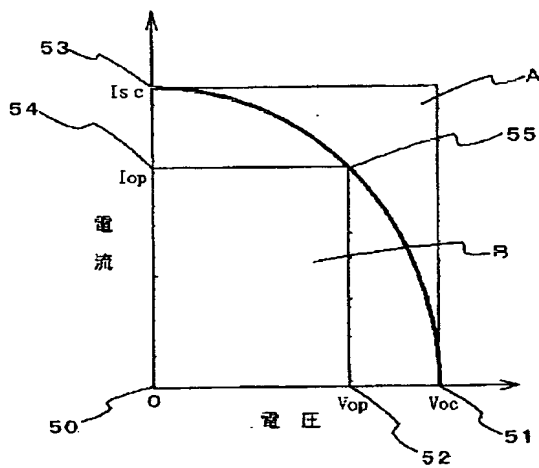
【図1】



【図2】



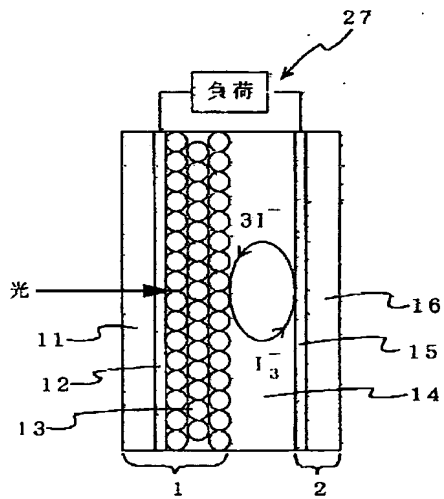
【図3】



$$\text{形状因子} = \frac{I_{op} \times V_{op}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

$$\text{光電変換効率} = \frac{I_{op} \times V_{op}}{\text{入射光強度}} \times 100(\%)$$

【図4】



【図5】

